



TITLE:

熱交換器管用銅合金の研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

佐藤, 史郎

CITATION:

佐藤, 史郎. 熱交換器管用銅合金の研究. 京都大学, 1968, 工学博士

ISSUE DATE:

1968-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212909>

RIGHT:

氏 名	佐 藤 史 郎
	さ とう し ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 211 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	熱交換器管用銅合金の研究

論文調査委員 教 教 村上陽太郎 教 授 森山徐一郎 教 授 足立正雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、熱交換器管用銅合金に関して實際上重要であるとみなされた四つの問題を取り上げ、主として金属学的な立場からおこった研究の結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は緒言で、最近の工業設備においては熱交換器管用銅合金の使用目的および条件が極めて多岐にわたり、工業的観点からみて製造技術上、および各種の用途における合金の特性上いくつかの問題点があることを明らかにして、これらに関する従来の研究結果を詳しく述べ、それらの中から最も重要と考えられる問題を取り上げ研究するにいたった動機を説明し、この研究の意義を述べている。

第2章は黄銅の製造工程における焼鈍脆化現象に関する研究を述べたものである。この現象は最も重要な熱交換器管材であるアルミニウム黄銅をはじめとする銅合金展伸材の製造工程の生産性向上に対する一つの隘路となっていたものである。まず、焼鈍脆化現象を起した事例について詳細に検討し、脆化が加工された管の焼鈍時に、再結晶前の結晶粒界に発生したvoid状の欠陥によるものであることを明らかにしている。つぎにその void 状の欠陥は、焼鈍時の昇温過程において残留応力の緩和が生じる際に、残留応力を応力源とする広義のクリープ現象によって生ずるものであることを示し、さらに焼鈍脆化現象に関する因子について検討し、主要因子すなわち、温度、時間、応力ならびに結晶粒度の作用をほぼ完全に解明している。上記の4因子のうち結晶粒度を除く3因子の作用は原子空孔の拡散によって生ずる void の成長速度、ならびに void の成長に際して生ずる表面エネルギーの増加と応力のなす仕事との関係から説明することを示し、さらに、焼鈍脆化現象の結晶粒度依存性を解明するため、短時間のクリープ試験をおこない、結晶粒度とクリープ伸びおよび胞化または胞性破断の関係を求めている。これらの結果から、焼鈍脆化の防止に対する対策として胞化が生ずる温度範囲すなわち 200~400° C の間をなるべく短時間内に通過するように急速加熱をおこなうこと、ならびに焼鈍前の管はなるべく残留応力が小さくなるように加工をおこなうとともに結晶粒が粗大化しないように熱間加工工程において留意することが必要であることなどを述べている。

第3章は、つぎに従来のアルミニウム黄銅系合金に代って汚染海水による腐食に十分耐えうる復水器用銅合金の開発を目的としておこなった研究の結果を述べたものである。まず従来の研究および使用実績から復水器用銅合金として必要な性質を有し、かつ清浄海水に対する耐食性がある程度以上優れていることが知られている合金系をとり上げ、これをもととしてCu-Zn-Al3元系のZnを0から5%毎として40%まで、Alを0.5%から0.5%毎に3%までに变化させたものにいずれも脱亜鉛防止のため0.05%のAsを添加した49種類の合金、Cu-30%Ni系に第3添加元素としてAs, Sb, P, Sn, Mn, Si, Ti, Zr, V, Cr, Al, Zn, Cd, Ca, Mgの微量を添加した27種類の合金、Cu-6%SnおよびCu-10%Sn系に第3添加元素としてFe, Mn, Ni, Al, As, Sb, Ag, Be, Cdの微量を添加した40種類の合金をえらび、板状ならびに管状の各試料についておこなった回転水車式腐食試験ならびにモデルコンデンサーによる通水腐食試験の結果から、汚染海水に対してCu-6~12%Sn合金の耐食性がよいこと、耐食性のよい理由がSnO₂の皮膜の形成にあること、これに対するAlの添加がさらに耐食性を改善すること、Cu-Sn-Al3元系合金の耐食性はそのSnおよびAl量に依存し、Al量が1%の場合には、Sn量は5~13%、Al量が2%のときにはSn量が4~9%において耐食性がよいことなどを見出し、鑄塊製造の際の逆偏析、さらに物理的、機械的、ならびに一般的性質をも考慮してCu-6.2%Sn-1.0%Al-0.1%Siなる合金組成を決定し、1~3年の実地試験の結果から、従来のアルミニウム黄銅管などに比較して3倍程度の耐食性を有する優れた合金であることを実証している。

第4章では、ボイラーの高圧給水加熱器管に使用されるキュプロニッケル管の剥離腐食とその対策としての合金の耐食性向上に関する研究結果について述べている。まず、事例の詳細な検討とオークレーブを用いておこなった再現実験の結果から、この剥離腐食は系内に酸素が混入したとき、高温高圧の水および蒸気によって生じる現象であって、プラントの起動ならびに停止時の空気の混入が避けられない場合には必然的に生ずるものであることを示している。ついでCu-Ni2元系合金ならびに各種の添加元素を加えたCu-Ni基合金の耐食性を研究し、As, P, Sb, Vなどの添加が有効であるが、とくに6%程度のFeの添加が著しく耐食性を向上することを明らかにし、またFeの効果はスピネル構造(NiO・Fe₂O₃)の安定な酸化皮膜の形成と関連づけることができるであろうと述べている。

さらにCu-Ni-Fe3元系合金の耐食性を詳細に検討し、給水加熱器管に要求される耐食性の観点から、Cu-Ni-Fe系合金でとくに30%以上のNiを含み、そのNi量に応じて必要とされるFe量の成分範囲を明確にし、Cu-30%Ni-5.5%Feなる合金組成を決定し、その諸性能をも検討し、従来の30%Niのキュプロニッケル管よりも、耐食性のみならず強さも優れていることを見出している。

第五章は、アルミニウム黄銅熱交換器管の応力腐食割れ性を検討し、耐応力腐食割れ性のよい合金を探究した結果を述べたものである。まず、 α 単相組織を有しAs 0.05%を含む49種のCu-Zn-Al3元系合金について、応力腐食割れ試験をおこない、この合金系の応力腐食割れ感受性は亜鉛当量によって決まることを見出し、一方この合金系の海水耐食性は亜鉛当量がある程度以上多い合金において大であるので、海水耐食性と耐応力腐食割れ性を同時に有する合金は、この合金系単独ではえられないことを述べ、従って添加元素によってこれらの性質を改善することを試み、Cu-20%Zn-2%Al-0.05%Asなる組成をもととして、これにCr, Cd, Be, Sn, Si, Ti, Mn, Fe, Niの添加量を種々变化させた58種の合金について検討し、Siの添加が耐応力腐食割れ性の改善に著しい効果があることを見出し、海水耐食性のデータをも合せ

て考慮し、Cu-20%Zn-1~2%Al-0.5~1.5%Si-0.05%Asなる組成を決定し、実際的にも極めて優れた合金であることを示している。

第6章は以上の結果を総括したものである。

論文審査の結果の要旨

最近の工業設備においては熱交換器管用銅合金の使用目的および条件が極めて多岐にわたり、かつきびしくなってきたので、工業的観点からみて製造技術上ならびに合金の性能上解決しなければならない問題が少なくない。本研究はこれらの問題点を深く究明してその所在を明らかにし、重要な問題について主として合金の性質の解明とその性能向上を目的として、金属学的な実験的研究を行ない、それらの問題を解決するとともに合金開発の基礎を確立しようとしたものである。

まず最も重要な熱交換器管材であるアルミニウム黄銅をはじめとする銅合金の、製造工程に生ずる焼鈍脆化現象の原因を究明し、脆化は、加工された管の焼鈍時に再結晶前の結晶粒界に発生した void 状の欠陥によるものであり、この欠陥は焼鈍時の昇温過程において加熱速度が遅い場合に、残留応力を応力源とするクリープ現象によって生ずるものであることを明らかにし、これに影響をおよぼす温度、時間、応力、および結晶粒度などの因子の効果をほぼ完全に解明している。またこれらの結果から製造工程中の防止対策を確立している。

つぎに汚染海水による腐食にじゅうぶん耐えうる復水器用銅合金の開発を目的として、Cu-Zn-Al, Cu-Ni, および Cu-Sn 各系を基とした多種類の添加元素を含む多数の合金について、主として金属学的の面から実験を行ない、Cu-6~12% Sn 合金が耐食性がよいこと、その理由が SnO_2 の皮膜形成にあること、さらに Cu-Sn-Al 系の Sn 量と Al 量との一定範囲の組成で最もよい性能を示すことなどを明らかにし、機械的性質などをも考慮して、Cu-6.2%Sn-1.0%Al-0.1% Si なる合金組成を決定している。またこの製品は従来の管と比較してすぐれた耐食性を有することを実地試験によって実証している。

さらにボイラーの高圧給水加熱管に從來から使用されているキュプロニッケル管の剥離腐食と、その防止対策としての性能向上の研究を行ない、剥離腐食は酸素が混入したとき高温高圧の水および蒸気によって生ずる現象であることを明らかにし、ついで Cu-Ni 系合金と各種の添加元素の効果について究明して、6%前後の Fe の添加が極めて有効であること、この Fe の効果はスピネル構造の安定な保護酸化皮膜の形成と関連があることなどを述べている。これらの結果から Ni 量と Fe 量との好適な組成範囲を確定し、他の材料的な性質をも考慮して、Cu-30%Ni-5.5%Fe なる合金組成を決定し、この組成の製品が目的になった優秀な性能をもつことを明らかにしている。

最後にアルミニウム黄銅熱交換器管の応力腐食割れ性を検討し、Cu-Zn-Al 系合金の応力腐食割れ性はその合金の亜鉛当量によって決まることなどを見出し、耐応力腐食割れ性向上のための添加元素の効果についての広範囲の研究を行ない、Cu-20%Zn-1~2%Al-0.5~1.5%Si-0.05%As なる合金組成を決定し、この合金が実際的にきわめてすぐれた性能をもつことを述べている。

これを要するに本論文は、熱交換器管用銅合金の製造技術上ならびに各種用途における合金の性能上、問題になる重要な諸点を金属学的な実験的研究によって詳しく究明して、それらを明らかにするとともに

合金開発の基礎を確立し、すぐれた性能を有する二三の新合金をも見出し、基礎的にも多くの知見を与えているものであって、学術上にもまた工学上にも貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。